Chimie Analytique I: Chapitre 3
La chimie en solution aqueuse

3.1 Définition: la concentration

La concentration exprime la quantité de substance par unité de volume

3.2 Expressions de concentration

i) La molarité
ii) La molalité
iii) La normalité
iv) Le pourcentage
v) La fraction molaire

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

Les expressions de concentration

i) La molarité exprime la quantité de soluté contenue dans un volume donné de solution (f(T)).

ii) La molalité exprime la quantité de soluté contenue dans 1000g de solvant (≠f(T)).

iii) La normalité N exprime le nombre d‘équivalents-grammes de soluté par litre de solution.

L‘équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées (H^+, e^- etc.)

iv) Le pourcentage % d‘une solution indique la masse de substance pour 100g de solution. Il s‘agit d‘une comparaison poids–poids

v) La fraction molaire x indique le rapport entre le nombre de moles et le nombre total de mole de la solution

3.3 Les unités des expressions de concentration

i) La molarité [ ]: mol·l^{-1}, M

ii) La molalité: mol·kg^{-1}

iii) La normalité N

iv) Le pourcentage % pourcent

v) La fraction molaire x sans unité

3.4 Molarité analytique vs. molarité d‘espèce

Définitions

La molarité analytique de X (abbrégé c_x) indique comment une solution a été préparée. Ceci représente le nombre de moles d’ un soluté par litre de solution.

Un composé dissout peut réagir en solution pour donner d ’autres espèces!

La molarité d ’espèce (ou d ’équilibre) (abrégée [X]) exprime la concentration molaire d’ une espèce particulière dans une solution à l ’équilibre.

3.5 Exemples

i) **Molarité:** quelle est la molarité d'une solution contenant 60 g de formaldéhyde dans 1.5 litre d'eau ?

ii) Combien de ml d'une solution 5M H_2SO_4 faudrait-il ajouter aux 5.21g de $BaCl_2$ pour obtenir une réaction quantitative?

iii) **Normalité:** quelle est la normalité

a) d‘ une solution d‘acide formique 1M
b) d‘ une solution H_2SO_4 1M
c) d‘ une solution $KMnO_4$ 1M

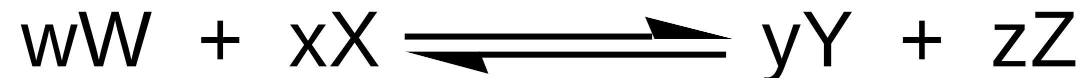
iv) **Fraction molaire:** quelle est la fraction molaire

a) du méthanol à 50%
b) De l’ éthanol à 46%

v) **Rapports de volume**: que signifie NH_3 1:1

3.6 L ’équilibre chimique

Les concepts de réaction chimique et de stoechiométrie mènent au concept **d ’équilibre chimique**



Les MAJUSCULES représentent les molécules (atomes) qui sont mises en présence.

Les minuscules représentent les coéficients stoechiométriques nécessaires à équilibrer la réaction chimique.

L ’équilibre chimique est atteint lorsqu ’il y a autant de molécules wW + xX qui réagissent pour donner yY + zZ qu ’il y a de molécules yY + zZ qui réagissent pour donner wW + xX

3.7 La constante d ’équilibre K

Il est possible d’ écrire quantitativement les facteurs qui influencent la position d ’un équilibre chimique:

LA LOI D ’ACTION DE MASSE

Cato Guldberg et Peter Waage (Norvège1864)

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x}$$

K est apellé la constante d ’équilibre

3.7 La constante d ’équilibre K

[Y] concentration molaire ou pression partielle

[X] corps pur ou solvant (si concentration constante)

p.ex. Si Z est un solvant la MWG devient

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x} \qquad K = \frac{[Y]^y}{[W]^w [X]^x}$$

3.8 Remarques concernant K

a) Les unités de K dépendent de la réaction envisagée

b) Les grandeurs très variables de K favorisent l' utilisation d 'une échelle logarithmique

$$\mathbf{pK = -logK}$$

3.9 Constantes d ’équilibres importantes en chimie

TABLEAU 7-2 Équilibres et constantes d'équilibre importants en chimie analytique

Type d'équilibre	Nom et symbole de la constante d'équilibre	Exemple	Expression de la constante d'équilibre
Dissociation de l'eau	Produit ionique de l'eau, K_e	$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_e = [H_3O^+][OH^-]$
Équilibre hétérogène entre une substance faiblement soluble et ses ions dans une solution saturée	Produit de solubilité, K_s	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$
Dissociation d'un acide ou d'une base faible	Constante de dissociation,* K_a ou K_b	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$
		$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	$K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$
Formation d'un ion complexe	Constante de complexation, β_n	$Ni^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$
Équilibre d'oxydo-réduction	K	$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$	$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$
Équilibre de distribution entre des solvants non miscibles	Constante de distribution, K_D ou coefficient de partage	$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org)$	$K_D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$

*N.d.tr. : Les constantes de dissociation des acides et des bases sont aussi appelées respectivement “constante d'acidité” et “constante de basicité”.

3.10 L 'effet de sel

Question: quelle est l 'influence d 'autres ions sur la solubilité d' un sel peu soluble?

La présence de NaCl (p.ex.) augmente la solubilité de $BaSO_4$ car le Ba^{2+} est solvaté par des Cl^{-}, diminuant ainsi sa charge et par conséquent son attraction pour SO_4^{2-}

Pour décrire ce phénomène d' effet de sel, on introduit la notion d **'activité a** et de **force ionique I**.

3.11 Les coefficients d 'activité a

La loi d 'action de masse (MWG) n' est valable que pour des solutions diluées ([Y] < 0.1M).

Lorsque les solutions sont plus concentrées, on doit remplacer les concentrations [Y] par les activités a_Y

$$a_Y = \gamma_Y \, [Y]$$

γ_Y coefficient d 'activité (sans unité)

K = cst d'équilibre thermodynamique (activité)

K' = cst d'équilibre thermodynamique (concentration)

La loi d' action de masse devient:

$$K = \frac{a_Y^y \; a_Z^z}{a_W^w \; a_X^x} = \frac{(\gamma_Y \; [Y])^y \; (\gamma_Z \; [Z])^z}{(\gamma_W \; [W])^w \; (\gamma_X \; [X])^x}$$

3.12 La force ionique I

Plutôt que la concentration d' un sel en solution, c' est la force ionique qui est déterminante pour beaucoup de phénomènes d'association en solution.

La force ionique ne dépend pas de la nature des espèces en solution mais de leur charge Z_Y et de leurs concentrations [Y].

$$I = \frac{1}{2}([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 ...) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}[i]\ Z_i^2$$

Debye et Hückel ont dérivé une formule qui permet de calculer les coefficients d'activité à partir de leur charge Z_Y et de leur taille α_Y.

$$-\log \gamma_Y = \frac{0.51 Z_Y^2 \sqrt{I}}{1 + 3.3\ \alpha_Y \sqrt{I}}$$

$$\text{lorsque } I_x \to 0,\ \gamma_x \to 1 \qquad a_x = [x]\ , K = K'$$

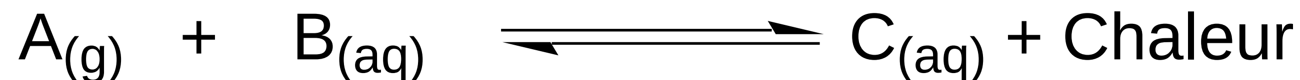
3.13 Exercice

Déterminer la force ionique d’ une solution contenant 0.1M Na_2SO_4 et 0.05M KNO_3.

3.14 Le principe de Le Châtelier

Définition: le Principe de Le Châtelier (énoncé en 1884) stipule que la position d'un équilibre évolue toujours dans la direction qui s'oppose à la contrainte appliquée au système.

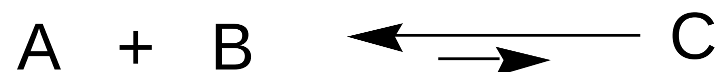
Ce principe fondamental en chimie permet de **prévoir dans quel sens une réaction tend à évoluer.**



Puisqu'un équilibre s'établi, la réaction n'est pas quantitative, le rendement de la réaction ne sera pas de 100%.



Un excès de B provoque un déplacement de l'équilibre vers C minimisant ainsi la contrainte appliquée sur le système



Le fait de chauffer cette réaction provoque un déplacement de l'équilibre vers la gauche.

Le fait d'augmenter la pression provoque un déplacement de l'équilibre vers la droite, de manière à diminuer le volume.

3.15 Exemple

Démontrer pourquoi [H_2O] n'apparait pas dans les expressions des constantes d'équilibre en solution aqueuse.

Pour répondre à cette question

a) il faut déterminer la concentration molaire de l'eau en solution acide diluée (p.ex. 0.1M HCl) ?

b) montrer que cette concentration est constante quelle que soit la réaction envisagée.

3.16 Résumé

Concentration (Molarité)

Force ionique et activité

Equilibre chimique (K)

Loi d ’action de masse

Equilibres importants en chimie

Principe de Le Châtelier